

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231151

(43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.Cl.

H01J 29/20  
C09K 11/00  
C09K 11/56  
H01J 31/12

(21)Application number : 2001-021608

(22)Date of filing : 30.01.2001

(71)Applicant : HITACHI LTD

(72)Inventor : KOMATSU MASAOKI  
SHIINKI MASATOSHI  
IMAMURA SHIN

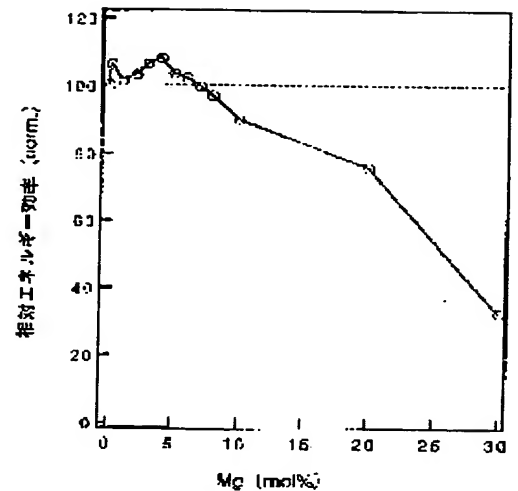
## (54) IMAGE DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve characteristics of light emission efficiency and chromaticity in an image display device by adding elements of group IIA to ZnS-based phosphor to make host crystals mixed crystals.

SOLUTION: Phosphor of  $\text{Zn}(1-x)\text{MIIA}_x\text{S}$ : MIB, MIII are used, where MIIA is one or plural sorts of elements of group IIA in the periodic table, MIB is one or plural sorts of elements of group IB and MIII is one or plural sorts of elements (Sc, Y) of group IIIB and elements of group IIIB (Al, Ga, In). The image display device to realize improved light emission efficiency and chromaticity which conventionally have not been achieved can thus be provided. By thus adding the elements of group IIA to ZnS phosphor to make the host crystals the mixed crystals, characteristics of light emitting efficiency and chromaticity can be improved.

図 1



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231151

(P 2 0 0 2 - 2 3 1 1 5 1 A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002. 8. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01J 29/20		H01J 29/20	4H001
C09K 11/00		C09K 11/00	A 5C036
11/56	CPC	11/56	CPC
H01J 31/12		H01J 31/12	C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全14頁)

(21) 出願番号 特願2001-21608 (P 2001-21608)

(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 小松 正明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 椎木 正敏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像表示装置

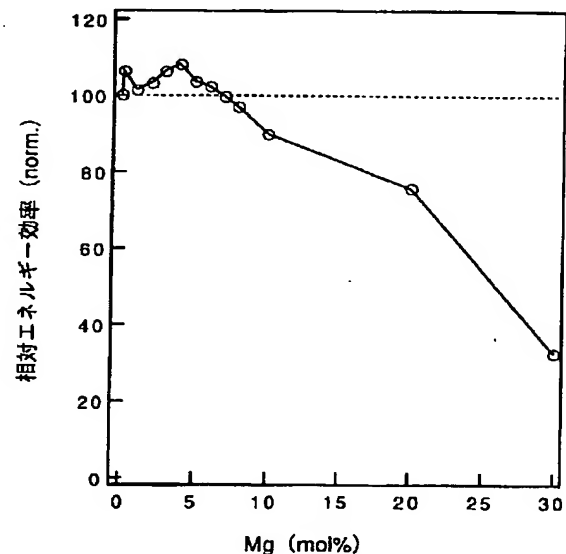
(57) 【要約】

【課題】 ZnS系蛍光体にIIA族元素を母体結晶に添加して混晶とすることにより、画像表示装置の発光効率、更には色度の各特性を向上することである。

【解決手段】  $Zn(1-x)MIIAxS:MIB$ 、 $MIII$ 、ただし、 $MIIA$ は元素周期表におけるIIA族元素のうちのいずれか1種、もしくは複数種の元素、 $MIB$ はIB族元素のうちのいずれか1種、もしくは複数種の元素、 $MIII$ はIIIA族元素 (Sc, Y) 及びIIIB族元素 (Al, Ga, In) のうちのいずれか1種、もしくは複数種の元素で表される蛍光体を用いることよって、従来では解決されなかった発光効率や色度特性の改善を実現する画像表示装置ができる。

【効果】 本発明の蛍光体は、ZnS系蛍光体にIIA族元素を添加して母体結晶を混晶系としているので、発光効率及び色度の各特性が向上する。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段とを備えた画像表示装置であって、前記蛍光膜を、一般式が  $Zn(1-x)MIIAxS$  : MIB, MIII で表せる、ただし、式中のMIIAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種のIIA族元素；MIBは、Cu、Ag及びAuの群から選ばれる少なくとも1種のIB族元素；MIIIは、Al及びGaの少なくとも1種を含むIII族元素であり；そして混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.25$  である、ZnS系蛍光体で構成したことを特徴とする画像表示装置。

【請求項2】 上記混晶比率  $x$  が  $0.0001 < x < 0.25$  であることを特徴とする請求項1に記載の画像表示装置。

【請求項3】 蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段とを備えた画像表示装置であって、前記蛍光膜を、一般式が  $Zn(1-x)MxS$  : Cu, Al で表せる、ただし、式中のMは、Mg、Ca及びSrの群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.07$  である、ZnS系蛍光体で構成したことを特徴とする画像表示装置。

【請求項4】 上記蛍光体の結晶構造は、六方晶 ( $\alpha$ ) と立方晶 ( $\beta$ ) との混晶系であり、組成式  $\alpha, \beta, (1-x)$  で表したとき、混晶比率  $m$  が  $0 < m < 0.40$  であることを特徴とする請求項3に記載の画像表示装置。

【請求項5】 蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段とを備えた画像表示装置であって、前記蛍光膜を、一般式が  $Zn(1-x)MgxS$  : Cu, Al で表せる、ただし、式中のMは、Mg、Ca及びSrの群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、電流係数  $\gamma$  が良好な混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.07$  である、ZnS系蛍光体で構成したことを特徴とする画像表示装置。

【請求項6】 上記混晶比率  $x$  が  $0.0001 < x < 0.07$  であることを特徴とする請求項5に記載の画像表示装置。

【請求項7】 上記一般式が  $Zn(1-x)MgxS$  : Cu, Al で表される蛍光体において、Cu濃度が  $50 \text{重量ppm} < \text{Cu} < 1000 \text{重量ppm}$  の範囲であることを特徴とする請求項5もしくは6に記載の画像表示装置。

【請求項8】 蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段とを備えた画像表示装置であって、前記蛍光膜を、一般式が  $Zn(1-x)MxS$  : Ag, Al で表せる、ただし、式中のMは、Mg、Ca及びSrの群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.20$  である、ZnS系蛍光体で構成したことを特徴とする画像表示装置。

【請求項9】 上記一般式が  $Zn(1-x)MgxS$  : Ag, Al で表される蛍光体において、Ag濃度が  $50 \text{重量ppm} < \text{Ag} < 2000 \text{重量ppm}$  の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段を備えた画像表示装置に係り、特に蛍光膜を構成する蛍光体として発光効率の改善されたZnS系蛍光体を用いる画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、映像情報システムにおいて高精度、大画面なディスプレイ装置の研究開発が盛んに行われている。鮮明な画像を大画面で表示することは、カラーディスプレイ装置に対して強く望まれていることである。そのためには、ディスプレイ装置の発光効率及び色度の改善が必要である。

【0003】 ZnS系蛍光体はカラーブラウン管或いは端末ディスプレイ管等の陰極線管用の緑色発光蛍光体及び青色発光蛍光体として用いられており、投射型ブラウン管においては青色発光蛍光体として用いられている一般的な蛍光体材料である。ディスプレイ装置に対する要望から、これらZnS系蛍光体においてはさらなる性能向上が求められている。

【0004】 これまで、発光効率及び色度を改善するために蛍光体材料組成の改良ならびに蛍光体粒子の表面処理法の開発などが行われてきた。ZnSにIIA族元素であるMgを添加して混晶化したZnMgS系蛍光体を用いる方法としては、例えば特開平3-207786号公報においてEL発光素子用としてZnMgS:Pr<sup>3+</sup> が報告されている。ここでは、高純度のMg金属を用いてZnSにMgSを固溶させて、Pr<sup>3+</sup> の結晶中への導入を容易にしている。

【0005】 また、例えば特開平6-299149号公報では、ZnS:Ag蛍光体の表面に障壁層ZnMgSを備えたことによって非発光中心の多い表面層にキャリアが行かない様に工夫された蛍光体等が報告されている。

【0006】 また、J. Electrochem. Soc. 99(1952年)155においてZnMgS:Cu, Cl及びZnMgS:Ag, Cl蛍光体について、Mg=5~30mol%の範囲で電子線励起下における発光スペクトルのMgによる短波長シフトが報告されている。

【0007】 ここでは、蛍光体の合成時にフラックスとしてCl化合物を用いており、ZnMgS:Cu, Cl蛍光体について緑色発光とともに混色の元となるSA発光（自己付活発光）が観測されている。また、Cu及びAg付活蛍光体の発光効率改善には到っていない。

【0008】 また、蛍光体とは全く異なる技術分野ではあるが結晶構造の研究報告として、MgS-ZnSの混晶系におけるMg量増による格子の拡大、1020℃以下での結晶構造の立方晶系から六方晶系への変化及びZnSに対するMgSの固溶限界については、J. Materials. Science3(1984年)951に報告されている。

【0009】 新規な蛍光体の製造方法としては、これまでZnS:Cu, Al蛍光体について、例えば特開平4-11687号公報のように付活剤であるCu及びAlのモル比を特定することで高電子線励起に強く高輝度な蛍光体を得る

方法がある。

【0010】また、六方晶系ZnS蛍光体を使用する方法としては、ZnS:Ag, Al 蛍光体について例えば特開平 6 - 3 2 2 3 6 4 号公報のように立方晶系と六方晶系とを混合して発光色調及び電流係数を改善する方法がある。

【0011】また、例えば特開平 1 1 - 3 4 9 9 3 7 号公報のようにZnS:Ag, M, Al 蛍光体 (MはCuまたはAu) の六方晶系を用いることによって、輝度特性及び電流特性がある程度改善された青色発光蛍光体を得る方法がある。

【0012】これまで、ZnS系蛍光体の発光効率を改善するために様々な方法が検討されてきた。しかしながら、これら従来の方法でその課題が全て解決されたわけではない。特に、緑色発光ZnS:Cu, Al 及び青色発光ZnS:Ag, Al 蛍光体では、発光センタとして添加するIB族元素のCu及びAgがZnサイトを置換せずに結晶格子間に入りBlue-Cu等の高エネルギー発光をおこす問題があり、緑色発光の色ずれと発光効率向上を妨げる一つの要因となっている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、上記従来のZnS系蛍光体の問題点であった陰極線励起による発光エネルギー効率の改善、さらには色度の改善をも図ることにより、優れた発光特性を有する画像表示装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、蛍光膜が形成されたフェースプレートと、前記蛍光膜に電子線を照射する手段とを備えた画像表示装置であって、前記蛍光膜を、一般式が  $Zn(1-x)MIIAxS$  : MIB, MIII で表せる、ただし、式中のMIIAは、Be、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種のIIA族元素；MIBは、Cu、Ag及びAuの群から選ばれる少なくとも1種のIB族元素；MIIIは、Al及びGaの少なくとも1種を含むIII族元素であり；そして混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.25$  である、ZnS系蛍光体で構成したことを特徴とする画像表示装置により達成される。

【0015】即ち、本発明の画像表示装置に使用するZnS系蛍光体の特徴の一つは、発光センタ（付活剤）となるCu、Ag及びAuの群から選ばれる少なくとも1種のIB族元素が、Znサイトを容易に置換できるようにZnS系母体格子を拡大することにある。

【0016】Cuのイオン半径  $r=0.096\text{nm}$ 、Agのイオン半径  $r=0.113\text{nm}$  及びAuのイオン半径  $r=0.137\text{nm}$  は、いずれもZnのイオン半径  $r=0.083\text{nm}$  に比べて大きい。そのため、IB族元素の添加量を増加して発光センタ濃度を高くし、発光効率を改善するにはZnS系蛍光体の母体格子を拡大することが望まれる。

【0017】そこで、本発明においては、母体格子を拡大するために、ZnSiにBe、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種のIIA族元素を適量添加した。

【0018】Mgの場合、そのイオン半径は  $r=0.078\text{nm}$  とZnのイオン半径よりも小さい。しかしながら、ZnSとMgSの混晶系であるZnMgSの母体格子はZnSに比べて拡大する。例えば、Mgが30mol%ではa軸方向で約0.005nm拡大し、c軸方向で約0.003nm拡大する。その他のIIA族元素のイオン半径は、それぞれBeが0.034nm, Caが0.106nm, Srが0.127nm, Baが0.143nmであり、Ca及びSrはそれぞれ単独でもMgと同様にZn格子を拡大する効果がある。

【0019】また、これら異なるIIA族元素同士を組合せ使用しても同様に格子を拡大できる。例えば、MgとCaを組み合わせたZnMgCaS系母体格子、またはBeとSrを組み合わせたZnBeSrS系母体格子などが例として挙げられる。

【0020】Beの場合はイオン半径がZnのイオン半径よりも小さすぎ、また、Baの場合は逆に大きすぎるので、これらの元素を導入する場合にはむしろ、Mg、Ca及びSrの少なくとも1種の元素と組み合わせることで共存させることが望ましい。

【0021】また、ZnとBe、Mg、Ca、Sr及びBaの群から選ばれる少なくとも1種のIIA族元素の混晶比率  $x$  は、 $0 < x < 0.25$  であり、下限値は僅かでも発光効率の向上効果が認められるが、好ましくは  $x=0.0001$  以上である。

【0022】また、上限は  $x < 0.25$  であるが、この混晶比率  $x$  の上限は、Cu、Ag及びAuの群から選ばれる少なくとも1種のIB族元素の種類によっても異なり、例えばAuのようにイオン半径の大きいものほど大きくなる。また、蛍光体の焼成温度によっても異なり、傾向として焼成温度が低くなれば許容される  $x$  値の上限も大きい方にシフトする。

【0023】また、共付活剤として用いるMIIIは、Al及びGaの少なくとも1種を含むIII族元素であるが、その他のIII族元素として例えばInやSc、Y等の添加も許容される。

【0024】また、IIA族元素の1つであるMgを母体結晶に添加した  $Zn(1-x)MgxS$  系蛍光体では、組成式  $\alpha_m \beta_{(1-m)}$  で表される結晶構造の蛍光体を従来よりも容易に合成することができる。ただし、式中の  $\alpha$  は六方晶系、 $\beta$  は立方晶系、 $m$  は混晶比率をそれぞれ表している。

【0025】従来、このような混晶系は温度制御のみによって行われていた。ZnSは約1020℃付近の狭い温度範囲で転移がおこる。この場合、僅かの温度差で混晶比率が変化するため、混晶比率  $m$  が一定の蛍光体を合成することが困難であった。しかしながら、Mgとの混晶である  $Zn(1-x)MgxS$  を用いれば、 $\alpha$  と  $\beta$  の混晶領域が広いため、Mgの混晶比率  $x$  と焼成温度  $T$  を決めることで、混晶比率  $m$  が一定の蛍光体を合成することが従来よりも容易になった。

【0026】六方晶系 ( $\alpha$ ) のバンドギャップは、立方

晶系 (β) よりも約 0.1eV 大きいため、混晶比率  $m$  を  $0 < m < 1$  の範囲で変えることによって蛍光体の発光の色度を選択することができる。

【0027】また、 $Zn(1-x)Mg_xS$  は混晶比率  $x$  を変えることで蛍光体の発光の色度を変えることができる。これは、Mg を母体結晶に加えることでバンドギャップが大きくなるためである。このように  $Zn(1-x)Mg_xS$  の混晶比率  $x$  を決めることにより、色度を容易に選択することができる。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】ここでは本発明の画像表示装置に使用する蛍光体の製造方法及び輝度特性等の各特性について詳述するが、以下に示す実施形態は、本発明を具体化する一例を示すものであり、本発明を拘束するものではない。

(実施形態 1) 本発明に適用する  $Zn(1-x)Mg_xS : Cu, Al$  蛍光体は、以下に述べる方法で製造できる。まず、原料母体として ZnS (硫化亜鉛生粉) 及び MgS (硫化マグネシウム生粉) を用いる。

【0029】付活剤として用いる Cu は  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  を純水に溶解して 10-4mol/ml 溶液として所定量を加えた。共付活剤として用いる Al は  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  を純水に溶解して 10-4mol/ml 溶液として所定量を加えた。Mg が 1mol% である  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S : Cu, Al$  蛍光体 (Cu=100 重量 ppm 及び Al=100 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

#### 【0030】

表 1  $Zn(1-x)Mg_xS : Cu, Al$  蛍光体の発光特性

Mg 混晶比率 $x$	相対エネルギー効率 $E$	電流係数 $\gamma$	色度座標 $y$ 値	色度座標 $x$ 値
0	100	0.97	0.60	0.30
0.0001	102	0.97	0.60	0.30
0.001	106	0.96	0.60	0.30
0.01	102	0.97	0.59	0.29
0.02	103	0.95	0.57	0.25
0.03	106	0.95	0.56	0.24
0.04	108	0.94	0.54	0.22
0.05	104	0.94	0.52	0.21
0.06	102	0.95	0.54	0.22
0.07	100	0.93	0.53	0.21
0.08	97	0.92	0.52	0.21
0.10	90	0.93	0.50	0.20
0.20	76	0.89	0.46	0.19
0.30	32	0.83	0.39	0.18

また、図 1 は、 $Zn(1-x)Mg_xS : Cu, Al$  蛍光体の電子線照射による発光の相対エネルギー効率の Mg 混晶比率変化を示す。図 1 に見られるように、Mg が 0~7mol% ( $0 < x < 0.07$ )、具体的には 0.0001~0.06 の範囲で発光の相対エネルギー効率が高い。特に、Mg が 0.1mol% ( $x=0.001$ ) で発光の相対エネルギー効率が 6% 高く、さらに 4mol% ( $x=0.04$ ) で発光の相対エネルギー効率が 8% 高い結果を得た。

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料をよく混合して乾燥する。次に、得られた蛍光体原料混合物を石英ボートに詰めて管状合成炉の石英管中にセットして焼成を行う。焼成は Ar ガスによって全体を置換した後に、 $H_2S$  ガス 100ml/min を石英管中に流して硫化水素雰囲気で行った。焼成温度は 950℃ とし、焼成時間は 2 時間とした。焼成物を軽くほぐした後、フルイにかけて本発明に用いる蛍光体を得た。

【0031】 $Zn(1-x)Mg_xS : Cu, Al$  蛍光体 ( $x=0.0001, 0.001, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30$ ) は、ZnS と MgS の比率を所定量となるように変化させて上記の様に合成を行って製造した。

【0032】また、比較のための ZnS:Cu, Al 蛍光体は MgS を除いた条件で製造した。発光センタとして添加する Cu 及び Al は上記条件と同じく、それぞれ 100 重量 ppm ずつとした。

【0033】この様に得られた蛍光体について加速電圧 27.5kV、照射電流 0.25  $\mu A/cm^2$ 、試料温度 20℃ の条件で電子線照射による輝度特性評価を行った。その結果を表 1 に示す。発光特性は Mg 混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.07$  で良好であり、特に  $0 < x < 0.05$  で優れている。

#### 【0034】

【0035】図 2 に発光のエネルギー効率の照射電流値に対するグラフの傾きである電流係数  $\gamma$  の Mg 混晶比率変化を示す。電流係数  $\gamma$  は発光効率の照射電流値に対する伸びを示しており、 $\gamma=1.0$  に近いほどその伸びは大きい。また、その大きさは、画像表示装置において使用する実用レベルの点から、0.90 以上の性能が望ましい。今回の電流係数  $\gamma$  は Mg が 0~10mol% ( $0 < x < 0.10$ ) の範囲

で $y \geq 0.93$ と大きい傾向がある。

【0036】図3及び図4には、 $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$ 蛍光体のCIE色度座標 $x$ 及び $y$ をそれぞれ示す。Mg混晶比率が大きくなるに従って色度座標の $y$ 値及び $x$ 値は小さくなり、青色側にシフトする。これは、Mg量が増加すると結晶構造が立方晶から六方晶に相転移するためにバンドギャップが大きくなること、MgSのバンドギャップは4.8eVとZnSの3.7eVよりも大きくZnSにMgを添加して混晶系とすることでそのバンドギャップがMg量に比例して大きくなることの2つが原因である。

【0037】 $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$ 蛍光体を緑色発光用として画像表示装置で使用する場合にはMgが0~1mol% (0

表2 発光スペクトルをGauss型曲線で近似した場合の定数

Mg混晶比率 $x$	K1	K2
0	2.36	0.188
0.05	2.45	0.191

K1はGauss型曲線の中心位置を示している。K2は曲線の半値幅を決める定数である。両者の半値幅はほぼ等しく同様のGauss型曲線となっている。

【0041】ZnSは1020℃でその結晶構造が立方晶系(β)から六方晶系(α)に変化する。しかしながら、Mgを添加すると1020℃以下の焼成温度でも六方晶系の結晶構造をとる。

【0042】図6及び図7にMg量が20mol% ( $x=0.2$ )及び30mol% ( $x=0.3$ )の時のX線回折図を示す。図6に見られる様にMg量が20mol%及び30mol%においてはともに六方晶系が主な結晶構造となっている。また、図7には図6には殆ど現れていない $2\theta=34.5^\circ$ の位置にMgSの回折線が観測されている。MgSとZnSの固溶限界はこの間にあり、 $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$ 蛍光体はMgの混晶比率 $x$ が $0 < x < 0.25$ の範囲において形成されている。また、六方晶系の割合はX線回折図から次式によって算出することができる。

【0043】

$$\text{Hex}(\%) = 1.69B / (A + 0.69 \times B) \times 100 \quad \dots (1)$$

式においてHexは六方晶系(α)の含有率、Aは六方晶系(α)と立方晶系(β)の重なった回折線の高さ、Bは $2\theta=51.7^\circ$ の六方晶系の回折線の高さである。図8に全体に占める六方晶系の割合のMg混晶比率変化を示す。Mg量が1mol%から5mol%に増加すると六方晶系の割合は9%から84%に増加する。六方晶系のバンドギャップは立方晶系よりも0.1eV大きく、六方晶系の割合が増加することで図3に見られる様に発色が青色側にシフトする。従って、緑色発光としてはMg量が3mol%以下であり六方晶系の混晶比率 $m$ が $0 < m < 0.40$ の範囲が望ましい。

【0044】次に、 $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$ 蛍光体を加速電圧27.5kV、照射電流密度 $100 \mu A/cm^2$ 、試料温度200℃の条件で1800secの間、蛍光体の強制劣化を行った。

【0045】図9に $Zn_{0.999}Mg_{0.001}S:Cu, Al$ 蛍光体の輝度維持率の測定結果を比較例となるZnS:Cu, Al蛍光体の

$(x < 0.01)$ の範囲でCIE色度座標が $y > 0.59$ 、 $x < 0.31$ と発色が良好である。

【0038】 $Zn_{0.999}Mg_{0.001}S:Cu, Al$ 蛍光体及び比較例となるZnS:Cu, Al蛍光体の発光スペクトルを図5に示す。Mgを5mol%添加した蛍光体( $x=0.05$ )の発光の中心波長は507nm、エネルギーは2.45eVであり、Mgを添加しない蛍光体(比較例)ではそれぞれ523nm、2.36eVである。それぞれの発光スペクトルの形状は図5に示した様にGauss型曲線(1)及び(2)(点線)でほぼ近似できる。このGauss型曲線は $y = \exp(-(x-K1)/K2)^2$ で表される。

【0039】各定数の値は表2の通りである。

【0040】

結果とともに示す。Mgが0.1mol%の場合とMgを添加しない場合で輝度維持率は同等であり、初期発光のエネルギー効率を100%として表した1800sec後の輝度維持率はともに89%であった。

【0046】次に、 $Zn_{0.999}Mg_{0.001}S:Cu, Al$ 蛍光体において発光の相対エネルギー効率のCu濃度変化を検討した。Cu濃度は20, 50, 100, 150, 200, 300, 500, 1000, 2000重量ppmとした。図10に見られる様にCu濃度が200重量ppmで相対エネルギー効率は最も高い。ここで、緑色発光用として画像表示装置で使用する場合には、ZnS:Cu, Alに対する相対エネルギー効率が90%以上の性能が望ましい。従って、図10よりCu濃度の適性範囲は、50重量ppm<[Cu]<1000重量ppmである。

【0047】以上詳述した通り、ZnSにMgを添加して混晶系とした $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$ 蛍光体を製造した。Zn(1-x)Mg\_xS:Cu, Al蛍光体は $0 < x < 0.07$ (具体的には $x=0.0001 \sim 0.06$ )においてZnS:Cu, Al蛍光体に比べて発光の相対エネルギー効率が低い。

【0048】また、Mgを増加すると発色は青色側にシフトし、その発光スペクトルは主発光以外の成分が殆ど無くGauss型曲線で近似することができた。

【0049】また、1020℃以下の焼成温度でもMg量を選択することで六方晶系(α)となり、その結晶構造を決めることができた。また、Mgを添加した蛍光体の輝度維持率は添加なしの場合とほぼ同等であり良好な結果であった。さらに、発光センタとして添加するCuの濃度範囲は50重量ppm<[Cu]<1000重量ppmで良好であった。

(実施形態2) 本発明の $Zn(1-x)Ca_xS:Cu, Al$ 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。まず、原料母体としてCaS(硫化カルシウム生粉)を用いる。その他の原料は上記実施形態1と同様である。Caが1mol%である $Zn_{0.999}Ca_{0.001}S:Cu, Al$ 蛍光体(Cu=100重量ppm及びAl=100重量ppm)の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

【0050】

9

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化カルシウム生粉	CaS	0.072 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 3) 本発明の  $\text{Zn}(1-x)\text{Sr}_x\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料母体として SrS (硫化ストロンチウム生粉) を用いる。その他の原料は実施形態 1 と同様である。Sr が 1mol% である  $\text{Zn}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体 (Cu=100 重量 ppm 及び Al=100 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 1 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化ストロンチウム生粉	SrS	0.120 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 4) 本発明の  $\text{Zn}(1-x-y)\text{Mg}_x\text{Ca}_y\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料は上記の実施形態と同様である。Mg 及び Ca がともに 1mol% である  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体 (Cu=100 重量 ppm 及び Al=100 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 2 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.551 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
硫化カルシウム生粉	CaS	0.072 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 5) 本発明の  $\text{Zn}(1-x-y-z)\text{Mg}_x\text{Ca}_y\text{Sr}_z\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料は上記の実施形態と同様である。Mg、Ca 及び Sr がともに 1mol% である  $\text{Zn}_{0.97}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体 (Cu=100 重量 ppm 及び Al=100 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 3 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.454 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
硫化カルシウム生粉	CaS	0.072 g
硫化ストロンチウム生粉	SrS	0.120 g

10

銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{S}:\text{Cu}$ , Al 蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 6) 本発明の  $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}_x\text{S}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。付活剤として用いる Ag は  $\text{AgNO}_3$  を純水に溶解して  $10^{-4}$  mol/ml 溶液として所定量を加えた。その他の原料は実施形態 1 と同様である。Mg が 1mol% である  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{S}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体 (Ag=500 重量 ppm 及び Al=200 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 4 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銀溶液	Ag	0.451ml
アルミ溶液	Al	0.722ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{S}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体を製造した。

【 0 0 5 5 】  $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}_x\text{S}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体は Mg の混晶比率  $x$  が  $0 < x < 0.20$  (具体的には  $x=0.0001 \sim 0.20$ ) の範囲において  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体に比べて発光の相対エネルギー効率が低い。

【 0 0 5 6 】 また、その発光スペクトルは図 5 に見られる様に主発光以外の成分が無く Gauss 型曲線で近似することができた。さらに、発光センタとして添加する Ag の濃度範囲は 50 重量 ppm < [Cu] < 2000 重量 ppm で良好であった。以上の様に、 $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}_x\text{S}:\text{Ag}$ , Al 蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 7) 本発明の  $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}_x\text{S}:\text{Ag}$ , Cu, Al 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料は上記の実施形態と同様である。Mg が 1mol% である  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{S}:\text{Ag}$ , Cu, Al 蛍光体 (Ag=500 重量 ppm, Cu=20 重量 ppm 及び Al=200 重量 ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 7 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銀溶液	Ag	0.451ml
銅溶液	Cu	0.031ml
アルミ溶液	Al	0.722ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様に焼成、後処理を行って  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{S}:\text{Ag}$ , Cu, Al 蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 8) 本発明の  $\text{Zn}(1-x)\text{Mg}_x\text{S}:\text{Cu}$ , Ga 蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。共付活剤として用いる Ga は  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  を純水に溶解して  $10^{-5}$  mol/ml 溶液として所定

量を加えた。その他の原料は実施形態 1 と同様である。 $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Ga$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $Ga=165$  重量ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 8 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
ガリウム溶液	Ga	2.301ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Ga$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による色度特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 9) 本発明の  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al, Ga$  蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料は上記の実施形態と同様である。 $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Al, Ga$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $Al=100$ ppm 及び  $Ga=17$  重量ppm) の時のそれぞれの原料の分量は下記の通りである。

## 【 0 0 5 9 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml
ガリウム溶液	Ga	0.230ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Al, Ga$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による色度特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 10) 本発明の  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$  蛍光体は、フラックスを用いる方法でも製造することができる。 $Mg$  が  $1mol\%$  である  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Al$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $Al=100$  重量ppm) の時のそれぞれの原料の分量は、実施形態 1 の時の原料にフラックスの 1 例として  $BaBr_2$  を加えた下記の通りである。

## 【 0 0 6 0 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml
臭化バリウム	$BaBr_2$	0.297g
硫黄	S	0.5g

雰囲気調整剤として、さらに硫黄粉末を加えた。上記原料をよく混合して乾燥する。次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに詰めてマッフル炉中にセットして焼成を行う。焼成温度は  $950^{\circ}C$  とし、焼成時間は 2 時間とした。焼成物は十分に水洗して乾燥した後、フルイにかけて本発明に用いる蛍光体を得た。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 11) 本発明の  $Zn(1-x)Mg_xS:Au, Al$  蛍光体は

以下に述べる方法で製造できる。付活剤として用いる  $Au$  は、王水にて溶解した溶液を純粋で希釈し  $10^{-4}mol/ml$  として所定量を加えた。その他の原料は実施形態 1 と同様である。 $Mg$  が  $2.5mol\%$  である  $Zn_{0.975}Mg_{0.025}S:Au, Al$  蛍光体 ( $Au=$  重量ppm 及び  $Al=205$  重量ppm) の時のそれぞれの分量は下記の通りである。

## 【 0 0 6 1 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	7.310 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	1.410 g
金溶液	Au	0.495ml
アルミ溶液	Al	0.7420ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.975}Mg_{0.025}S:Au, Al$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は緑色発光蛍光体として良好であった。

(実施形態 12) 本発明の  $Zn(1-x-y-z)MgxBeyBazS:Cu, Al$  蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。原料母体として  $BeCO_3$  (炭酸ベリリウム生粉) 及び  $BaS$  (硫化バリウム生粉) を用いる。その他の原料は実施形態 1 と同様である。 $Be$  及び  $Ba$  がともに  $0.5mol\%$  であり、 $Mg$  が  $3mol\%$  である  $Zn_{0.99}Mg_{0.03}Be_{0.005}Ba_{0.005}S:Cu, Al$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $Al=100$  重量ppm) の時のそれぞれの分量は下記の通りである。

## 【 0 0 6 2 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.356 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.169 g
炭酸ベリリウム生粉	$BeCO_3$	0.035 g
硫化バリウム生粉	$BaS$	0.085g
銅溶液	Cu	0.153ml
アルミ溶液	Al	0.361ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.99}Mg_{0.03}Be_{0.005}Ba_{0.005}S:Cu, Al$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による輝度特性等の各特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

(実施形態 13) 本発明の  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, In$  蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。共付活剤として用いる  $In$  は  $In_2(SO_4)_3$  純水に溶解して  $10^{-5}mol/ml$  溶液として所定量を加えた。その他の原料は実施形態 1 と同様である。 $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, In$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $In=271$  重量ppm) の時のそれぞれの分量は下記の通りである。

## 【 0 0 6 3 】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
インジウム溶液	In	2.301ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, In$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による色度特性は実施形態 1 と同様に良好であった。



(実施形態 14) 本発明の  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Sc$  蛍光体は以下に述べる方法で製造できる。共付活剤として用いる  $Sc$  は  $Sc(NO_3)_3$  純水に溶解して  $10^{-5} mol/ml$  溶液として所定量を加えた。その他の原料は実施形態 1 と同様である。 $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Sc$  蛍光体 ( $Cu=100$  重量ppm 及び  $Sc=106$  重量ppm) の時のそれぞれの分量は下記の通りである。

## 【0064】

硫化亜鉛生粉	ZnS	9.649 g
硫化マグネシウム生粉	MgS	0.056 g
銅溶液	Cu	0.153ml
スカンジウム溶液	Sc	2.301ml

上記原料を用いて実施形態 1 と同様にして焼成、後処理を行って  $Zn_{0.99}Mg_{0.01}S:Cu, Sc$  蛍光体を製造した。この蛍光体の電子線照射による色度特性は実施形態 1 と同様に良好であった。

【0065】上記実施形態 1～14 に、一般式が  $Zn(1-x)MIIAxS$  : MIB, MIII、ただし、MIIA は元素周期表における IIA 族元素 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) のうちのいずれか 1 種、もしくは複数種の元素、MIB は IB 族元素 (Cu, Ag, Au) のうちのいずれか 1 種、もしくは複数種の元素、MIII は及び MIIIB 族元素 (Al, Ga, In) のうちのいずれか 1 種、もしくは複数種の元素で表される本発明の主な組合せの蛍光体の製造方法を列記した。

【0066】本発明の蛍光体はこの他にも母体結晶に用いる IIA 族元素及び発光センタとして添加する IB 族元素、MIIA, B 族元素を組合せることによって得ることができる。

【0067】上記のようにして製造した蛍光体を用いて各種フェースプレートに蛍光膜を形成すれば、例えば、30 末端ディスプレイ管 (CDT)、投射型ブラウン管 (PRT) などのブラウン管、または、電子放出素子を用いた金属/絶縁層/金属 (MIM) 電子源ディスプレイ装置や電界放出型 (FED) 電子源ディスプレイ装置などに用いることによって優れた画像表示装置を作製することができる。これら画像表示装置の具体例は以下の実施例の項で詳述する。

## 【0068】

【実施例】以下に具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の目的が達成される範囲の各要素の置換や設計変更がなされたものも包含することは言うまでもない。

## (実施例 1)

末端ディスプレイ管 (CDT) その 1 : 本発明の末端ディスプレイ管を図 11 に示す。末端ディスプレイ管はフェースプレート 2、ファンネル 4、ネック 5 で構成され、ネック 5 の内部には電子線を発振する電子銃 6 がある。

【0069】フェースプレート 2 の内面には緑色発光蛍

光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$  蛍光体  $x=0.01$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。用いる蛍光体は  $5\sim 8\mu m$  の大きさの粒子であり、蛍光膜の膜厚は最大で  $15\mu m$  程度とした。

【0070】精細度を上げるために 1 画素間に黒色導電材を設けた。黒色導電材の作製では、全面にホトレジスト膜を塗布し、マスクを介して露光して現像し、部分的にホトレジスト膜を残す。その後、全面に黒鉛膜を形成してから過酸化水素などを作用させてホトレジスト膜とその上の黒鉛を取り除いて黒色導電材を形成した。

【0071】メタルバックは、蛍光膜 3 の内面にフィルミング加工してから Al を真空蒸着して作成する。その後、熱処理してフィルミング剤を飛ばして作製した。このようにして蛍光膜 3 が完成する。

【0072】照射電流密度が  $0.25\mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 2% 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.59、x 値は 0.29 であった。

## (実施例 2)

末端ディスプレイ管 (CDT) その 2 : 本発明の末端ディスプレイ管は実施例 1 と同様の各部にて構成されている。フェースプレート 2 の内面には緑色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu, Al$  蛍光体  $x=0.001$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。用いる蛍光体は  $5\sim 8\mu m$  の大きさの粒子であり、蛍光膜の膜厚は最大で  $15\mu m$  程度とした。黒色導電材及びメタルバックの形成方法は実施例 1 と同様である。

【0073】照射電流密度が  $0.25\mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 6% 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.60、x 値は 0.30 であった。

## (実施例 3)

末端ディスプレイ管 (CDT) その 3 : 本発明の末端ディスプレイ管は実施例 1 と同様の各部にて構成されている。フェースプレート 2 の内面には緑色発光蛍光体として  $Zn(1-x-y)MgxCyS:Cu, Al$  蛍光体  $x=0.01, y=0.01$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。

【0074】用いる蛍光体は  $5\sim 8\mu m$  の大きさの粒子であり、蛍光膜の膜厚は最大で  $15\mu m$  程度とした。黒色導電材及びメタルバックの形成方法は実施例 1 と同様である。

【0075】照射電流密度が  $0.25\mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は良好であった。また、発色は緑色発光として良好であった。

## (実施例 4)

投射型ブラウン管 (PRT) その 1 : 本発明の投射型ブラウン管は実施例 1 と同様の各部にて構成されている。フェースプレート 2 の内面には青色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Ag, Al$  蛍光体  $x=0.001$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。

【0076】蛍光膜 3 の作製では、ブラウン管に酢酸バリウムなどの電解質水溶液を入れてから、 $Zn(1-x)Mg_xS:$

Ag, Al 蛍光体と水ガラスの混ざった蛍光体懸濁液を注入する。静置後、排液して乾燥させて蛍光膜 3 を形成した。

【0077】  $Zn(1-x)Mg_xS:Ag$ , Al 蛍光体は  $10 \sim 13 \mu m$  の大きさの粒子であり、膜厚は  $30 \mu m$  程度とした。メタルバックは、蛍光膜 3 をフィルミング加工してから Al を真空蒸着して作製する。その後、熱処理してフィルミング剤を飛ばして作製した。このようにして蛍光膜 3 が完成する。

【0078】 照射電流密度が  $30 \mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 5 % 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.06、x 値は 0.14 であった。

(実施例 5)

投射型ブラウン管 (PRT) その 2: 本発明の投射型ブラウン管は実施例 1 と同様の各部にて構成されている。フェースプレート 2 の内面には青色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Ag$ , Al 蛍光体  $x=0.04$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。蛍光膜 3 は実施例 3 と同様にして作製した。

【0079】 照射電流密度が  $30 \mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 5 % 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.04、x 値は 0.14 であった。

(実施例 6)

投射型ブラウン管 (PRT) その 3: 本発明の投射型ブラウン管は実施例 1 と同様の各部にて構成されている。フェースプレート 2 の内面には青色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Ag, Cu$ , Al 蛍光体  $x=0.01$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。蛍光膜 3 は実施例 3 と同様にして作製した。

【0080】 照射電流密度が  $30 \mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は良好であった。また、この時の発色は青色発光として良好であった。

(実施例 7)

MIM 電子源ディスプレイ装置: 本発明の MIM 型電子源ディスプレイ装置を図 12 に示す。MIM 型電子源ディスプレイ装置 12 はフェースプレート 2、MIM 電子源 11、リアプレート 7 で構成されており、MIM 型電子源 11 は下部電極 (Al) 8、絶縁層 ( $Al_2O_3$ ) 9、上部電極 (Ir-Pt-Au) 10 で形成されている。

【0081】 特に、フェースプレート 2 の内側には緑色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu$ , Al 蛍光体  $x=0.01$  を塗布した蛍光膜 3 がある。用いる蛍光体は  $5 \sim 8 \mu m$  の大きさの粒子であり、蛍光膜の膜厚は最大で  $15 \mu m$  程度とした。黒色導電材及びメタルバックの形成方法は実施例 1 と同様である。

【0082】 照射電流密度が  $10 \mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 5 % 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.59、x 値は 0.29 であった。

(実施例 8)

FED 電子源ディスプレイ装置: 本発明の FED 型電子源ディスプレイ装置を図 13 示す。FED 型電子源ディ

スプレイ装置 19 はフェースプレート 2、FED 電子源 18、リアプレート 7 で構成されており、FED 型電子源 18 は陰極 13、抵抗膜 14、絶縁膜 15、ゲート 16、円錐型金属 (Mo など) 17 で形成されている。

【0083】 特に、フェースプレート 2 の内側には緑色発光蛍光体として  $Zn(1-x)Mg_xS:Cu$ , Al 蛍光体  $x=0.01$  の蛍光体を塗布した蛍光膜 3 がある。用いる蛍光体は  $5 \sim 8 \mu m$  の大きさの粒子であり、蛍光膜の膜厚は最大で  $15 \mu m$  程度とした。黒色導電材及びメタルバックの形成方法は実施例 1 と同様である。

【0084】 照射電流密度が  $10 \mu A/cm^2$  の時の発光のエネルギー効率は 5 % 向上した。また、この時の CIE 色度座標の y 値は 0.59、x 値は 0.29 であった。

【0085】

【発明の効果】 本発明の画像表示装置は、ZnS 系蛍光体に元素周期表における IIA 族元素を添加して  $Zn(1-x)MII AxS:MIB, MIII$  とすることで発光中心となる IB 族元素の Zn サイトの置換が容易となり、発光効率を向上することができる。また、結晶構造及びバンドギャップの変化で発光色を変えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の蛍光体の相対エネルギー効率の Mg 量変化を示すグラフ

【図 2】 本発明の蛍光体の電流係数の Mg 量変化を示すグラフ

【図 3】 本発明の蛍光体の CIE 色度座標の Mg 量変化を示すグラフ

【図 4】 本発明の蛍光体の CIE 色度座標の Mg 量変化を示すグラフ

【図 5】 本発明の蛍光体の発光スペクトル

【図 6】 本発明の蛍光体の X 線回折図

【図 7】 本発明の蛍光体の X 線回折図

【図 8】 本発明の蛍光体の六方晶系の割合の Mg 量変化を示すグラフ

【図 9】 本発明の蛍光体の輝度維持率を示すグラフ

【図 10】 本発明の蛍光体の相対エネルギー効率の Cu 濃度変化を示すグラフ

【図 11】 本発明のブラウン管の全体構造を示す模式図

【図 12】 本発明の MIM 型電子源ディスプレイ装置の全体構造を示す模式図

【図 13】 本発明の FED 型電子源ディスプレイ装置の全体構造を示す模式図

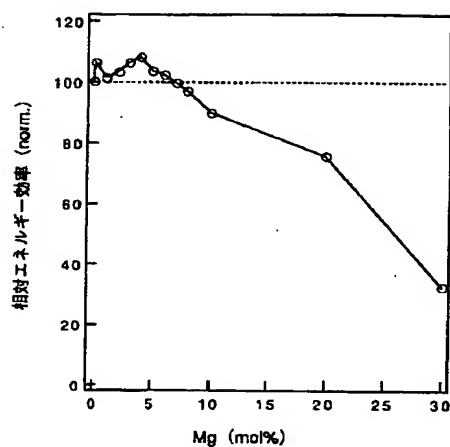
【符号の説明】

- 1 … ブラウン管、
- 2 … フェースプレート、
- 3 … 蛍光膜、
- 4 … ファンネル、
- 5 … ネック、
- 6 … 電子銃、
- 7 … リアプレート、

- 8…下部電極、  
 9…絶縁層、  
 10…上部電極、  
 11…MIM型電子源、  
 12…MIM型電子源ディスプレイ装置、  
 13…陰極、

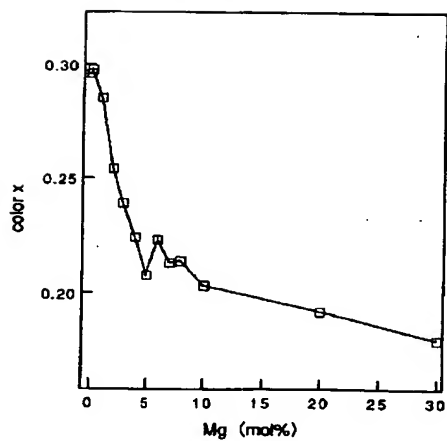
【図 1】

図 1



【図 3】

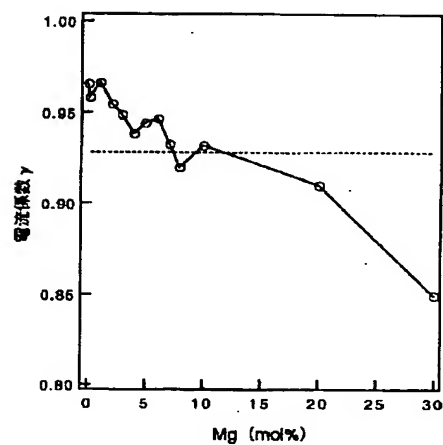
図 3



- 14…抵抗膜、  
 15…絶縁膜、  
 16…ゲート、  
 17…円錐型金属、  
 18…FED型電子源、  
 19…FED型電子源ディスプレイ装置。

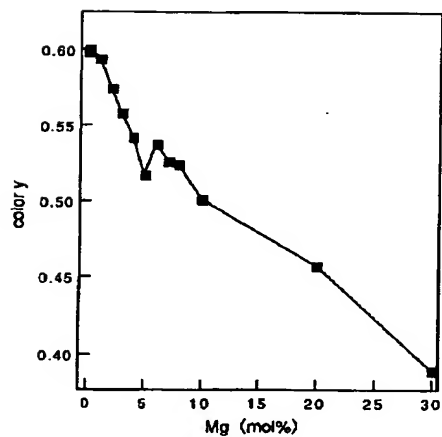
【図 2】

図 2



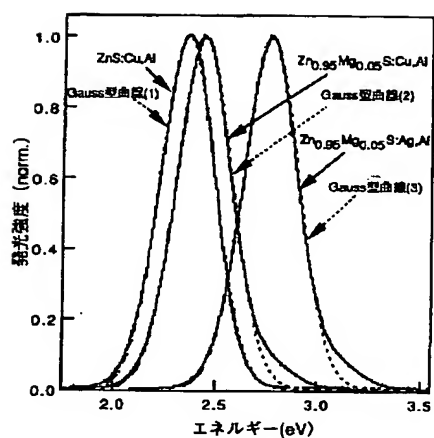
【図 4】

図 4



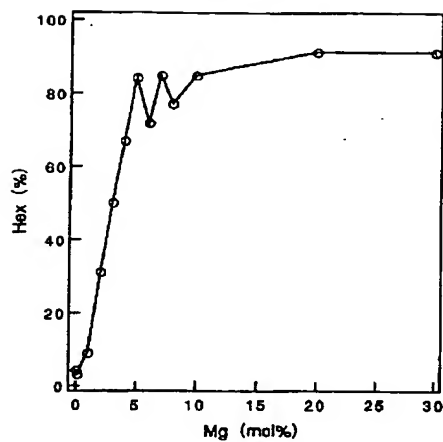
【図5】

図5



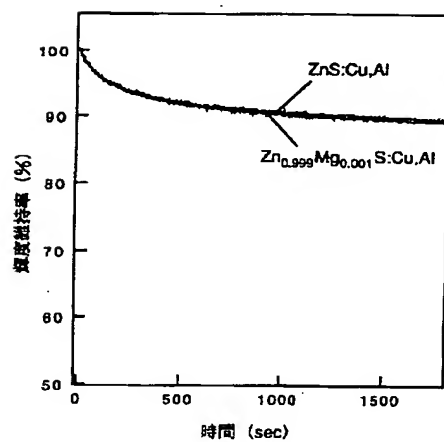
【図8】

図8



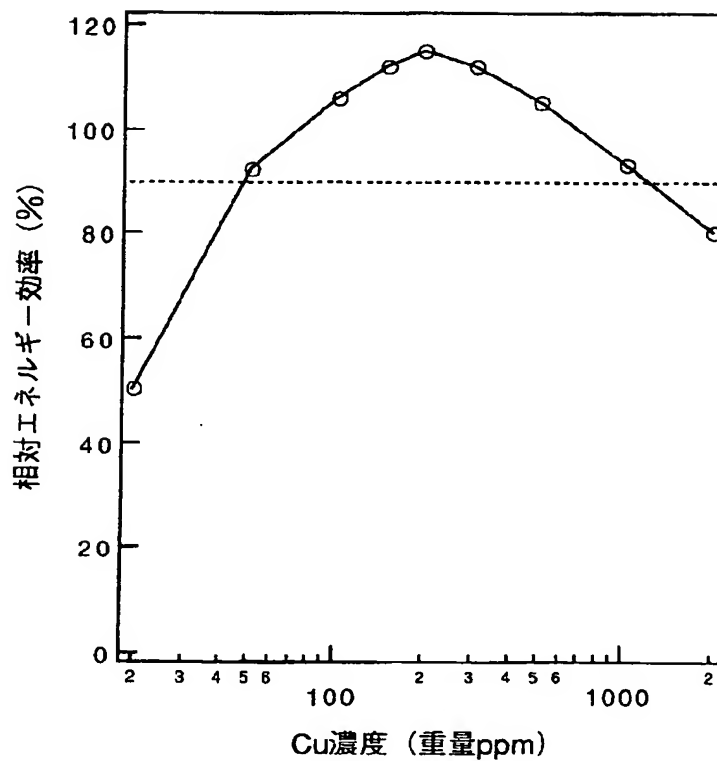
【図9】

図9



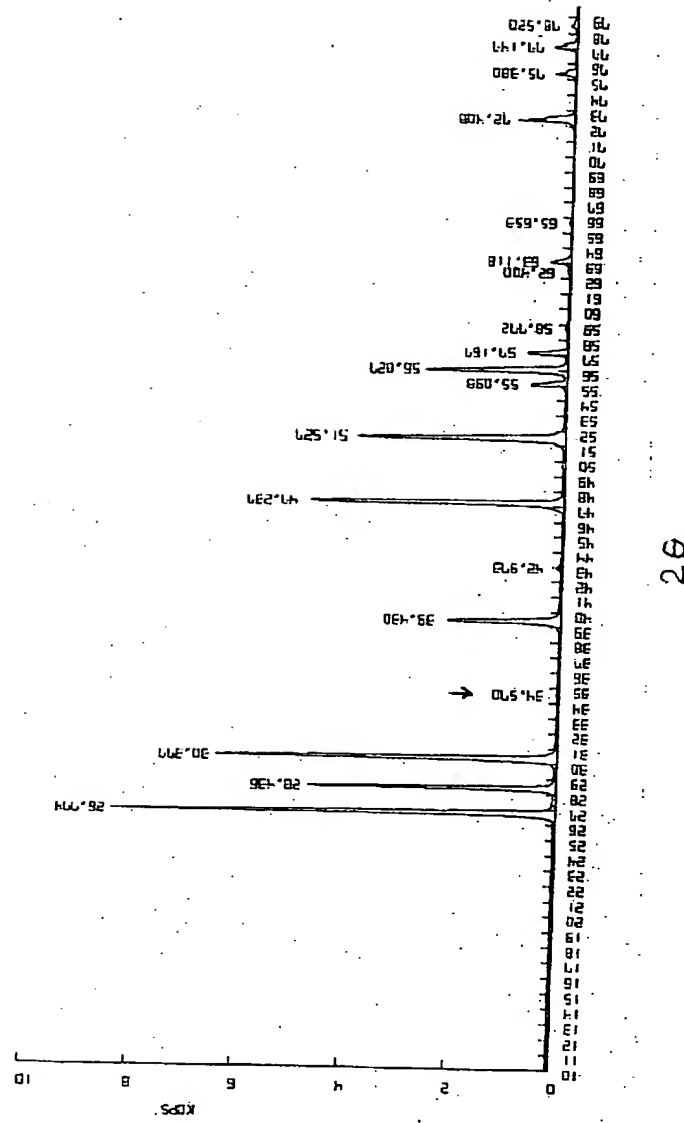
【図10】

図10



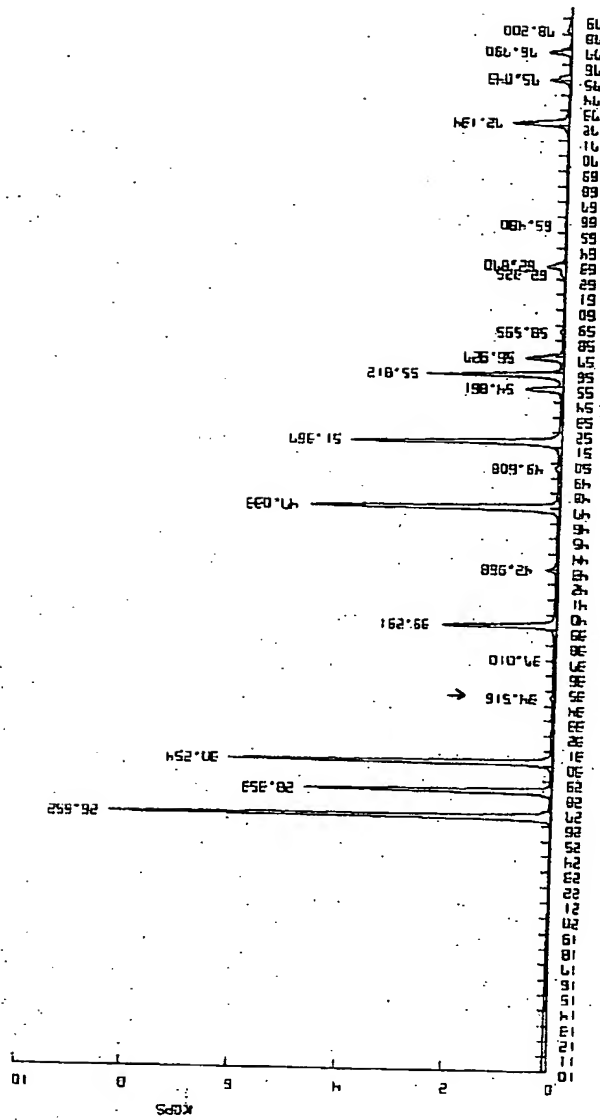
【図 6】

図 6



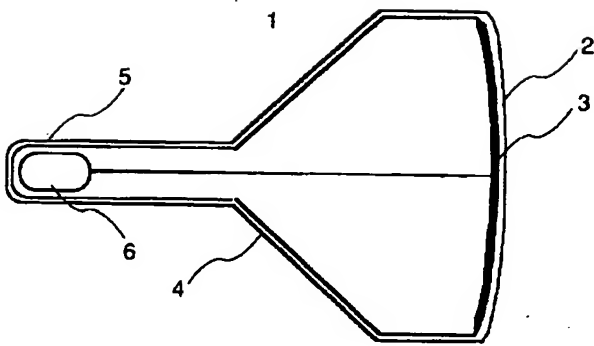
【図 7】

図 7



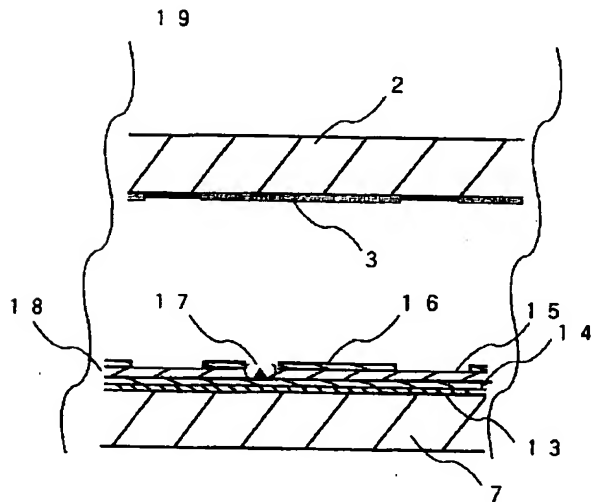
【図 11】

図 11



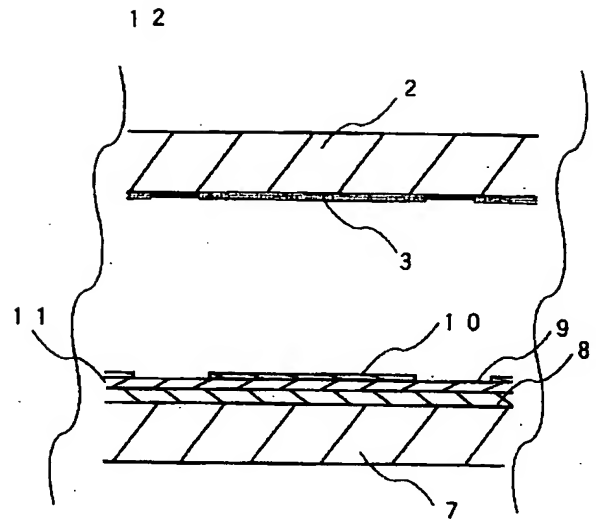
【図 13】

図 13



【図 12】

図 12



フロントページの続き

(72) 発明者 今村 伸  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

F ターム (参考) 4H001 CA02 CA04 CA06 XA04 XA12  
XA16 XA20 XA30 XA38 XA56  
YA13 YA29 YA31 YA47 YA79  
5C036 EE01 EE04 EE19 EF01 EF06  
EF08 EG02 EG36 EH14